

分子刺激応答機能を有する高分子ナノ組織体の創成

著者	宮下 徳治
URL	http://hdl.handle.net/10097/41600

分子刺激応答機能を有する高分子ナノ組織体の創成

研究課題番号：10450349

平成 10 年度～平成 11 年度科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）
研究成果報告

平成 12 年度 3 月

研究代表者 宮下 徳治
(東北大学反応化学研究所 教授)

東北大学図書



00010141160

附属図書館

1. はしがき

本研究では両親媒性の機能高分子化合物をラングミュアープロジェクト法を利用し、高次に組織化した高分子ナノ薄膜を作成し、分子や生体分子の刺激に対して生体膜類似の認識や応答機能を電気信号や光に変化する新たな分子センシング、生体分子センサー、情報伝達機能を有する高分子超薄膜を創成し、従来型とは異なった高分子ナノ材料開発を目指すことを目的とした。

生体膜は脂質二分子膜が構成する高秩序な分子組織体に機能の中心をはたす膜タンパクが高次構造を保ちながら協奏的に作用し、一つの組織体を構成することにより、分子認識、生体分子の情報伝達、変換、増幅、エネルギー変換などの高度な機能を発現している。生体膜の高度な機能を発現する高分子超薄膜を分子設計することを目指している。高分子ナノ組織体の分子構築法としては我々が見いだされている長鎖アルキルアクリルアミドポリマーを中心とした高分子LB膜を用いる。分子認識、分子刺激応答、生体分子センシングの機能団として、軸不斉芳香団、ビオチン、DNA、抗体、オリゴペプチド、オリゴ糖などのグループを高分子LB膜中に導入する。これらの高分子単分子膜を電極、水晶発振子(QCM)、光学セル上にLB法にて累積し、外部の分子、生体分子、抗原、などとの相互作用を外部応答信号として観察し、分子機構の解明、分子配列、分子組織との関係を明らかにし、新規な生体機能を有する高分子チップ(フィルム)の開発をめざす。これらは従来の高分子フィルムとは異なった高付加価値の生体機能ナノフィルムであり、高度センサーばかりでなく、精密光学機器、電子デバイス等の表面処理、改質の開発に設計指針を与えるものと思われる。

従来の機能性高分子材料の開発では、物質の持つマクロな性質を利用した開発が設計指針となっていた。つまり、その物質が電気伝導性であるとか、耐熱性に優れているとか、分子透過制御性であるとか、生体適合性であるなど議論されてきている。しかし、次世代のより高度な機能材料や高分子チップの開発では分子配列の制御や分子の集合体形成を組織化することにより発現する機能性の追求が求められている。その理想系は生体機能である。生体機能の発現は分子が高度に組織化され、機能を発現している。例えば、光エネルギー変換でも生体膜中に光

増感団、電子伝達系、ホールキャリア系などが分子リレーシステムを形成して、高効率な変換系を構成している。分子刺激に対しても刺激受容部位、刺激伝達部位、増幅部位、応答部位などが脂質膜中に組織化されている。本研究では、種々の高分子化合物からなる水面上単分子膜を累積（ラングミュアープロジェクト法）し、生体膜類似の高分子ナノ組織体を電極や光学セル上に構築し、外部分子刺激に対して、高度に応答する高分子薄膜素子の開発を目的として研究を行った。

多くの産業分野で機能性材料として高分子材料は利用され、開発研究のキーマテリアルとして期待されている。しかし、そのほとんどは高分子の持つ分子量が大きいことやアモルファス性からキャスト膜、スピンコート膜、成形品として利用されている。分子レベルでの単分子膜を層状に累積した分子累積膜（ラングミュアープロジェクト（LB）膜）を高分子材料に適用することはほとんどなされていなかった。宮下研究室のグループでは高分子化合物でも分子設計することにより、良質な高分子LB膜になることを見いだしており、わずか1.8nmの高分子超薄膜で表面を覆うことにより在来高分子の表面特性を超撥水性や潤滑性を有したものに改質できることは、種々の材料開発に大きな波及効果を与えることと思われる。しかも本研究では共重合法により種々の機能団を導入し、さらに合目的に分子を積層構築し、高分子組織体として機能設計することはナノテクノロジーにおけるマテリアル開発の側面からのブレークスルーとして波及するものと信じている。また、水面上に形成する単分子膜を積層するLB膜形成法は非常にマイルドな環境に優しい手法であり、より生体系に近い省エネルギー的な薄膜形成法である。

2. 研究組織

研究代表者 宮下 徳治（東北大学反応化学研究所・教授）

研究分担者 青木 純（東北大学反応化学研究所・助手）

3. 研究経費

平成 10 年度	1 0 , 0 0 0 千円
平成 11 年度	3 , 5 0 0 千円
計	1 3 , 5 0 0 千円

4. 研究発表

4. 1. 学会誌等など

- (1) Pu Qian, Hi. Nanjo, T. Yokoyama, T. Miyashita and T. M. Suzuki, STM Observation of N-octadecylacrylamide and N-octadecylcinnamoylamide Monolayers Self-assembled on a Graphite Surface, *Chem. Commun.*, **1998**, 943-944.
- (2) F. Feng, A. Aoki, and T. Miyashita, A New Type of Cyclic Alkylacrylamide Polymer Langmuir-Blodgett Film, *Chem. Lett.*, **1998**, 205-206.
- (3) P. Qian, T. Yokoyama, H. Matsunaga, O. Itabashi, T. Miyashita, and T. M. Suzuki, Preparation of the Polymer Langmuir-Blodgett Films Having 8-Aminoquinolyl Group and the Copper (II) Complex Formation, *Information*, **1**, **1998**, 105-113.
- (4) Fei Feng, T. Miyashita, H. Okubo, and M. Yamaguchi, Spreading Behavior of Optically Active Macrocycloamides Consisting of Helical Chiral Unites at the Air-Water Interface and the Formation of Langmuir-Blodgett Films, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 10166-10170.
- (5) K. Arisumi, Fei Feng, T. Miyashita and H. Ninomiya, Functionalization of Polymer Langmuir-Blodgett Films Using Active Ester Groups, *Langmuir*, **14**, **1998**, 5555-5558.
- (6) A. Aoki, M. Nakaya, T. Miyashita, Photopatterning Using a Cross-Linkable Polymer Langmuir-Blodgett Film, *Macromolecules*, **31**, **1998**, 7321-7327.
- (7) T. Miyashita, M. Nakaya, and A. Aoki, Molecular Patterning with a Two-Dimensional Network Polymer LB Film 2: Drawing Patterns by an Electron Beam, *Supramol. Sci.*, **5**, **1998**, 363-365.

- (8) T. Miyashita, M. Nakaya, and A. Aoki, Molecular Photopatterning with a Two-Dimensional Network of Polymer LB Films, *Thin Solid Films*, 328, **1998**, 833-836.
- (9) Y. Ando, J. Murai, T. Miyashita, and T. Miyazaki, Spin dependent tunneling in 80NiFe/LB film with ferrocene and tris(bipyridine)ruthenium derivatives/Co junctions, *Thin Solid Films*, 331, **1998**, 158-164.
- (10) Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita and I. Okura, Novel optical oxygen sensing material: platinum porphyrin-styrene-pentafluorostyrene copolymer film, *Anal. Commun.*, 36, **1999**, 367-369.
- (11) Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita, and I. Okura, Novel Optical Oxygen Pressure Sensing Materials: Platinum Porphyrin-Styrene-Trifluoroethylmethacrylate Copolymer Film, *Chem. Lett.*, **1999**, 1031-1032.
- (12) T. Miyashita, Y. Hukasawa, T. Taniguchi, Preparation of Photofunctional Polymer Thin Films with Langmuir-Blodgett Technique, *Chinese J. Polym. Sci.*, 17, **1999**, 75-79.
- (13) A. Aoki and T. Miyashita, A Structural Effect on Electrochemical Behavior of Hetero-Deposited Redox Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Ferrocene and Tris(bipyridine)ruthenium Derivatives, *J. Electroanal. Chem.*, 473, **1999**, 125-131.
- (14) T. Taniguchi, Y. Fukasawa and T. Miyashita, Photoelectrochemical Response of Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium Complex, *J. Phys. Chem.*, 103, **1999**, 1920-1924.
- (15) A. Aoki, Y. Abe, and T. Miyashita, Effective Photoinduced Electron Transfer in Hetero-deposited Redox Polymer LB Films, *Langmuir*, 15, **1999**, 1463-1469.
- (16) F. Feng, M. Mitsuishi, T. Miyashita, I. Okura, K. Asai, and Y. Amao, Preparation of Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Porphyrin Chromophore, *Langmuir*, 15, **1999**, 8673-8677.
- (17) J. Matsui, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, Characterization of the Molecular Environment of Polymer Langmuir-Blodgett Films Using a Pyrene Fluorescent Probe, *Macromolecules*, 32, **1999**, 381-386.

- (18) Y. Guo, F. Feng, and T. Miyashita, Preparation of Poly(N-alkylmethacrylamide) Langmuir-Blodgett Films for the Application to a Novel Dry-developed Positive Deep UV Resist, *Macromolecules*, 32, **1999**, 1115-1118.
- (19) F. Fan, T. Miyashita, The Friction Properties of Fluorinated Polymer Langmuir-Blodgett Films, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 337, **1999**, 109-112.
- (20) T. Miyashita, A. Aoki, and Y. Abe, Fabrication of Photoresponsive Nano-Organized Polymer Assemblies, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, **1999**, 77-82.
- (21) T. Miyashita, J. Chen, M. Yuasa, and M. Mitsuishi, Fabrication of Polymer Organized Thin Films Containing Ruthenium Complexes, *Polym. J.*, 31, **1999**, 1121-1126.
- (22) Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita, and I. Okura, Photophysical and Photochemical Properties of Optical Oxygen Pressure Sensor of Platinum Porphyrin-Isobutylmethacrylate-Trifluoromethacrylate Copolymer Film, *Polym. J.*, 31, **1999**, 1267-1269.
- (23) Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita, and I. Okura, High Sensitive Optical Oxygen Sensor Using Platinum Porphyrin-Fluoropolymer Films, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jp.*, 42, **1999**, 455-458.
- (24) H. Okubo, F. Feng, D. Nakano, T. Hirata, M. Ymaguchi, and T. Miyashita, Synthesis and Monolayer Behaviors of Optically Active 1,12-Dimethylbenzo[c]phenanthrene-5,8-diamides and the Formation of Chiral Langmuir-Blodgett Films, *Tetrahedron*, 55, **1999**, 14855-14864.

4.2 口頭発表

- (1) 馮 飛、青木 純、宮下徳治 新しいタイプ環状N-アルキルアクリルアミドポリマーからの高分子LB膜の作成 高分子学会年次大会 1998年5月
- (2) 湯浅雅寛、三ツ石方也、宮下徳治 ルテニウム錯体(II)を含む高分子LB膜の消光特性 高分子学会年次大会 1998年5月
- (3) 松井 淳、有住和彦、宮下徳治 ヒレンドロブを用いた高分子LB膜の分子環境評価 高分子学会年次大会 1998年5月

- (4) 青木 純、阿部優美子、宮下徳治 ヘテロ積層ドット構造高分子LB膜のペクトル的電流制御 高分子学会年次大会 1998年5月
- (5) ミツ石方也、宮下徳治 二次元高分子組織体における光励起種の挙動 高分子コロキウム 1998年6月
- (6) T. Miyashita, A. Aoki, and Y. Abe Fabrication of Photoresponsive Nano-Organized Polymer Assemblies KJF'98(Korea-Japan Joint Forum'98) 1998年6月
- (7) A. Aoki and T. Miyashita Photoelectrochemical Response of Polymer LB Films Containing Ruthenium Complex SPACC 国際シンポジウム 1998年7月
- (8) 青木 純 高分子ラングミュアープロジェクト膜を利用した光分子機能化の試み 高分子夏期ゼミナール 1998年7月
- (9) 青木 純、三谷安彦、宮下徳治 カハゾール基を有する高分子超薄膜の光電導特性 化学系7学協会連合東北大会 1998年9月
- (10) 馮 飛、宮下徳治、大倉一郎、浅井圭介 新規なポルフィリンを有する高分子LB膜の作成 化学系7学協会連合東北大会 1998年9月
- (11) ミツ石方也、湯浅雅寛、宮下徳治 ルテニウム(II)錯体を用いた高分子超薄膜光分子センサーの検討 光化学討論会 1998年9月
- (12) 松井 淳、ミツ石方也、宮下徳治 ヒレノプロブによる高分子LB膜における分子環境の検討 光化学討論会 1998年9月
- (13) 青木 純、鶴川晋作、阿部優美子、宮下徳治 ヘテロ積層ドット構造高分子組織体によるペクトル的電流制御 高分子討論会 1998年9月
- (14) 馮 飛、宮下徳治、大倉一郎、浅井圭介 新規なポルフィリンを有する高分子LB膜の作成 高分子討論会 1998年9月
- (15) 森山浩伸、中谷正和、青木 純、宮下徳治 光架橋性二次元ネットワークポリマーLB膜の高解像度化 高分子討論会 1998年9月
- (16) A. Aoki, Y. Abe, and T. Miyashita Control of Photocurrent Using Hetero-Deposited

- (17) A. Aoki, Y. Abe, and T. Miyashita Effective Photoinduced Electron Transfer Using Hetero-Deposited Structures of Redox Polymer Langmuir-Blodgett Films International Symposium on Electrochemistry of Ordered Interfaces 1998 年 9 月
- (18) 宮下徳治、横山義之 非線形光学特性を有する高分子LB膜 光化学討論会 1998 年 9 月
- (19) 松永英之、銭 朴、宮下徳治、横山敏郎 4-トリデシル-6-(2-チアゾリルアゾ)-レゾルシノール混溶ポリアクリアミドLB膜の累積膜形成特性とその銅(Ⅱ)イオン検出能 日本分析化学会第47年会 1998 年 9 月
- (20) Tokuji Miyashita Fabrication of Photoresponsive Two-Dimensional Polymer LB Networks European Conference Thin Organised Films 1998 年 9 月
- (21) 宮下徳治、郭 銀忠、馮 飛 メタクリアミドポリマーLB膜を用いたポジ型フォトリソトの開発 固体・表面光化学討論会 1998 年 11 月
- (22) 三ツ石方也、湯浅雅寛、宮下徳治
ルテニウム(Ⅱ)錯体を用いた高分子超薄膜光分子センサーの検討 反応研発表会 1998 年 12 月
- (23) 森山浩伸、青木 純、宮下徳治 光架橋反応を利用した二次元高分子ナノ薄膜の形成 反応研発表会 1998 年 12 月
- (24) F. Feng, A. Aoki, and T. Miyashita Preparation of Polymer Langmuir-Blodgett Film from Adamantylacrylamide 217th ACS National Meeting 1999 年 3 月
- (25) 馮 飛、宮下徳治 新規なポリイミンを有する高分子LB膜の作成と分子配向 日本化学会春季年会 1999 年 3 月
- (26) A. Aoki, H. Moriyama, M. Nakaya, and T. Miyashita A Cross-Linkable Polymer Langmuir-Blodgett Film For High Resolution Patterning 217th ACS National Meeting 1999 年 3 月
- (27) 馮 飛、宮下徳治 新規な機能性高分子LB膜の作成 東北ミフォーラム 1999 年 3 月
- (28) 樊 風秋、宮下徳治 フッ素系高分子LB膜形成及び潤滑特性への分子量効果

高分子学会年次大会 1999 年 5 月

- (29) 李 鉄生、三ツ石方也、宮下徳治 tert-ブトキシ基を有する光分解性高分子LB膜の合成およびフォトリソグラフィ 高分子学会年次大会 1999 年 5 月
- (30) 郭 銀忠、馮 飛、宮下徳治 水を現像液とする新規な高分子LB膜のインクジェット印刷 高分子学会年次大会 1999 年 5 月
- (31) 陳 勁風、三ツ石方也、宮下徳治 ルテニウム(II)錯体を含む高分子LB膜の光誘起電子移動反応の検討 高分子学会年次大会 1999 年 5 月
- (32) 三ツ石方也、湯浅雅寛、宮下徳治 光導波路法による高分子LB膜の発光特性評価 高分子学会年次大会 1999 年 5 月
- (33) 松井 淳、三ツ石方也、宮下徳治 側鎖の異なる高分子LB膜内でのピロールの発光挙動の検討 高分子学会年次大会 1999 年 5 月
- (34) 天尾 豊、浅井圭介、宮下徳治、大倉一郎 白金ポルフィリンフッ素系高分子膜の光学的酸素センサー特性 高分子学会年次大会 1999 年 5 月
- (35) 三ツ石方也、陳 勁風、松井 淳、宮下徳治 高分子LB膜界面における光機能性分子のダイナミクス 有機エレクトロニクス研究会 1999 年 6 月
- (36) 三ツ石方也、佐藤大造、宮下徳治 Characterization of Polymer LB Films Containing Ruthenium Complexes 第6回 SPACC 国際シンポジウム 1999 年 7 月
- (37) 馮 飛、三ツ石方也、宮下徳治 Characterization of Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Zinc Porphyrin 第6回 SPACC 国際シンポジウム 1999 年 7 月
- (38) 三ツ石方也、佐藤大造、陳 勁風、宮下徳治 高分子ナノ組織体による光分子センシング 反応化学研究所講演会 分子組織化学ミニシンポジウム 1999 年 7 月
- (39) Tokuji Miyashita, Atsushi Aoki Photoinduced Electron Transport System in Polymer LB Films Containing Ruthenium Complexes GorDen Research Conference 1999 年 7 月
- (40) 三ツ石方也、佐藤大造、宮下徳治 光導波路法によるルテニウム(II)錯体を

含む高分子超薄膜の発光特性評価 光化学討論会 1999 年 9 月

- (41) 松井 淳、三ツ石方也、宮下徳治 異なるアルキル鎖を有する高分子LB膜におけるピレンの光物理挙動に関する考察 光化学討論会 1999 年 9 月
- (42) 青木 純、鶴川晋作、阿部優美子、宮下徳治 ヘテロ積層レドックス高分子LB膜での光誘起電子移動 日本化学会秋季年会 1999 年 9 月
- (43) 青木 純、鶴川晋作、阿部優美子、宮下徳治 Effective Photocurrent Generation in hetero-deposited Redox Polymer Langmuir-Blodgett Films 国際会議 1999 年 10 月
- (44) 馮 飛、宮下徳治、大久保仁、山口雅彦 ヘリカルキラル光学活性アミドの単分子膜の形成因子 東北地方大会 1999 年 10 月
- (45) 三ツ石方也、佐藤大造、陳 勁風、宮下徳治 Design of Sensing Optodes Using Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Ruthenium Complexes 7th SPSJ International Polymer Conference (IPC99) 1999 年 10 月
- (46) 鶴川晋作、青木 純、宮下徳治 ヘテロ積層レドックス高分子組織体の光電気化学特性 高分子討論会 1999 年 10 月
- (47) 玉川有理、青木 純、宮下徳治 カルバゾール着を含む高分子LB膜をキャリア輸送層に用いた有機EL素子の検討 高分子討論会 1999 年 10 月
- (48) 片倉利恵、馮 飛、宮下徳治、三宅利往、杉野目道紀、伊藤 彦 光学活性らせんキノキサリンポリマーの単分子膜挙動 化学系7学協会連合東北大会 1999 年 10 月
- (49) 馮 飛、宮下徳治、武井史恵、鬼塚清孝、高橋成年 光学活性らせんイソシアニドポリマーの単分子膜挙動及びLB膜の形成 高分子討論会 1999 年 10 月
- (50) 井出 誠、宮下徳治 アミノ酸誘導体高分子の単分子膜挙動から見たアミノ酸側鎖の親疎水性評価 高分子討論会 1999 年 10 月
- (51) 玉川有理、青木 純、宮下徳治 カルバゾール基を含む高分子LB膜をホール輸送層に用いた有機EL素子 反応研発表会 1999 年 11 月

- (52) Yinzhong Guo, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita Short-Branched N-Alkylmethacrylamide Polymer LB Films and Their Application to a Novel Dry-developed Photoresist 反応研発表 1999 11 年月
- (53) 青木 純 Photopatterning of Organized Polymer Films 第 11 回日本 MRS 学術シンポジウム 1999 年 12 月
- (54) Tokuji Miyashita and Atsushi Aoki LIGHT ENERGY CONVERSION IN ORGANIZED LB ASSEMBLIES 6th Pacific Polymer Conference 1999 年 12 月
- (55) Atsushi Aoki, Shinsaku Ugawa, and Tokuji Miyashita Photocurrent Generation in the Hetero-deposited Structures Using Redox Polymer Langmuir-Blodgett Films 第 3 回産研国際シンポジウム 2000 年 3 月
- (56) 青木 純、宮下徳治 レドックス高分子LB膜のインピーダンス法による解析 電気化学会年次大会 2000 年 4 月
- (57) 李 鉄生、三ツ石方也、宮下徳治 化学増幅を利用する高分子LB膜の微細パターンの検討 高分子学会年次大会 2000 年 5 月
- (58) 松井 淳、三ツ石方也、宮下徳治 高分子LB膜におけるピレンエキシマーの熱的挙動 高分子学会年次大会 2000 年 5 月
- (59) Atsushi Aoki and Tokuji Miyashita Impedance Analysis of Redox Polymer Langmuir-Blodgett Films Intrenational Conference Colloid and SurFace Science 2000 年 11 月
- (60) Jun Mateui, Masaya MitSuishi, and Tokuji Miyashita Characterization of the Molecular Environment of Polymer Langmuir-Blodgett Films Using a Pyrene Fluorescent Probe Intrenational Conference Colloid and SurFace Science 2000 年 11 月
- (61) M.Mitsuishi, S.Kikuchi, J.Chen, and T.Miyashita Preparation of Hybrid Polymer Langmuir-Blodgett Films Intrenational Conference Colloid and SurFace Science 2000 年 11 月

5. 研究成果

1. はじめに

本研究では両親媒性の機能高分子化合物をラングミュアープロジェクト法を利用し、高次に組織化した高分子ナノ薄膜を作成し、分子や生体分子の刺激に対して生体膜類似の認識や応答機能を電気信号や光に変化する新たな分子センシング、生体分子センサー、情報伝達機能を有する高分子超薄膜を創成し、従来型とは異なった高分子ナノ材料開発を目指すことを目的とした。概ね研究は順調に推移した以下その成果を記述する

2. ピレンプローブを含む高分子LB膜固気界面でのダイナミックス

図1に示すピレン系高分子LB膜はラジカル重合により合成した。側鎖長が異なるドデシルアクリルアミド (DDA) と *tert*-ペンチルアクリルアミド (*t*PA) を用いた。導入率は1% から20% ぐらいの間で任意に変えることができる。今回使用した試料の分子量、組成を表1に示す。これら2種類の高分子の水面単分子膜、石英基板上のLB膜について、表面圧 (π) - 面

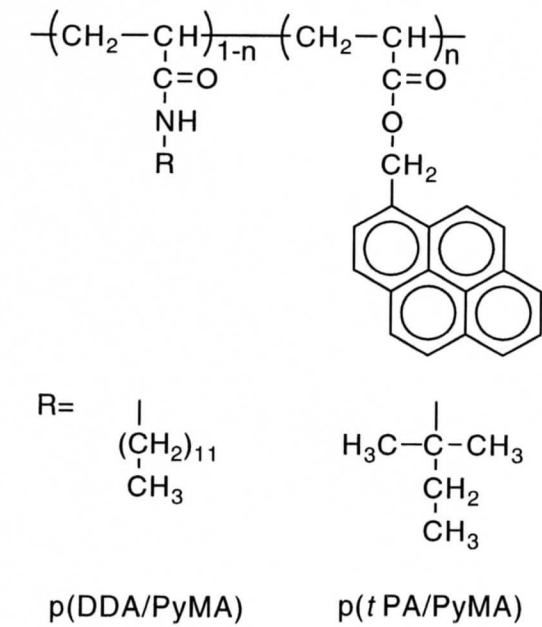
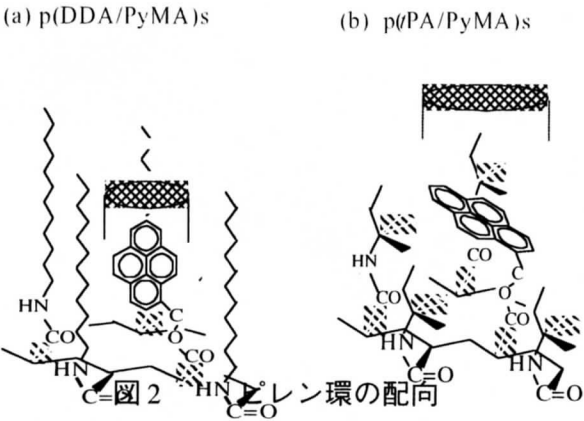


図1 化学構造



積 (A) 等温線、UV吸収を測定したところ、ピレン環の配向が大きく異なっていることが明らかとなり (図2)、高分子超薄膜界面においてオングストロームレベルの側鎖長の影響が顕著にあらわれてくることが示唆された²。

図3に p(DDA/PyMA9)LB 膜1層の蛍光スペクトルを示す。図中、THF溶液中のものもあげている。溶液系に比べ、LB膜ではエキシマーの発光が抑えられており、ピレン環の運動が抑制されていると考えられる。そこで、高分子LB膜中でのピレン分子の運動性を評価するために導入率の低い p(DDA/PyMA3) と p(*t*PA/PyMA1) を用いて蛍光偏光解消法により蛍光異方性比*r*を測定した。比較のためキャスト膜での異方性比も測定した。表2に示すように、いずれについてもLB膜の方が大きな異方性比を有しており、アルキル側鎖によってピレン環の運動が束

表1 試料のキャラクタリゼーション

	PyMA (mol %)	M _w × 10 ⁴	M _w /M _n
p(DDA/PyMA3)	2.6	1.90	1.55
p(DDA/PyMA9)	9.4	5.69	1.63
p(<i>t</i> PA/PyMA1)	1.1	2.85	2.83
p(<i>t</i> PA/PyMA10)	10.2	5.00	1.61

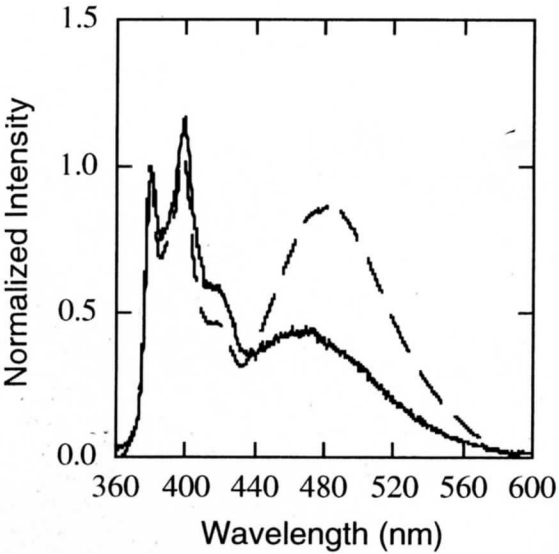


図3 p(DDA/PyMA9)の蛍光スペクトル
(---) THF 溶液、(—) LB 膜

表2 蛍光異方性比 r

	r	
	cast film	LB films
p(DDA/PyMA3)	0.20	0.28
p(rPA/PyMA1)	0.23	0.29

縛されていると考えられる。しかしながら p(DDA/PyMA3)とp(rPA/PyMA1)の間には大きな違いは見られず、側鎖長の影響を詳細に検討するために時間分解蛍光測定を行った。

時間分解蛍光測定は窒素レーザー 337.1 nm を励起光源、ストリークカメラを検出系としたピコ秒時間分解蛍光測定システムによる単一光子計数法を用いた。石英基板上に pDDA を4層累積し、ピレン導入率の高い p(DDA/PyMA9)とp(rPA/PyMA10)をそれぞれ1層ずつ累積した。酸素消光の影響を防ぐため、測定はいずれもアルゴン雰囲気下で行った。

p(DDA/PyMA9)について、図4(a)にTHF溶液、図4(b)にLB膜での蛍光減衰曲線を示す。

溶液系とくらべLB膜ではエキシマーの立ち上がりが見られず、高分子LB膜固気界面ではエキシマーが静的に形成されており、その発光がみられたものと考えられる。それぞれの減衰曲線について1成分、あるいは2成分の指数関数を用いてフィッティングを行った(表3)。

さらに興味深いことにそれぞれの高分子超薄膜上に pDDA を4層累積すると、定常光蛍光スペクトルに明らかに違いが見られた(図5)。p(DDA/PyMA9)では発光スペクトルにほと

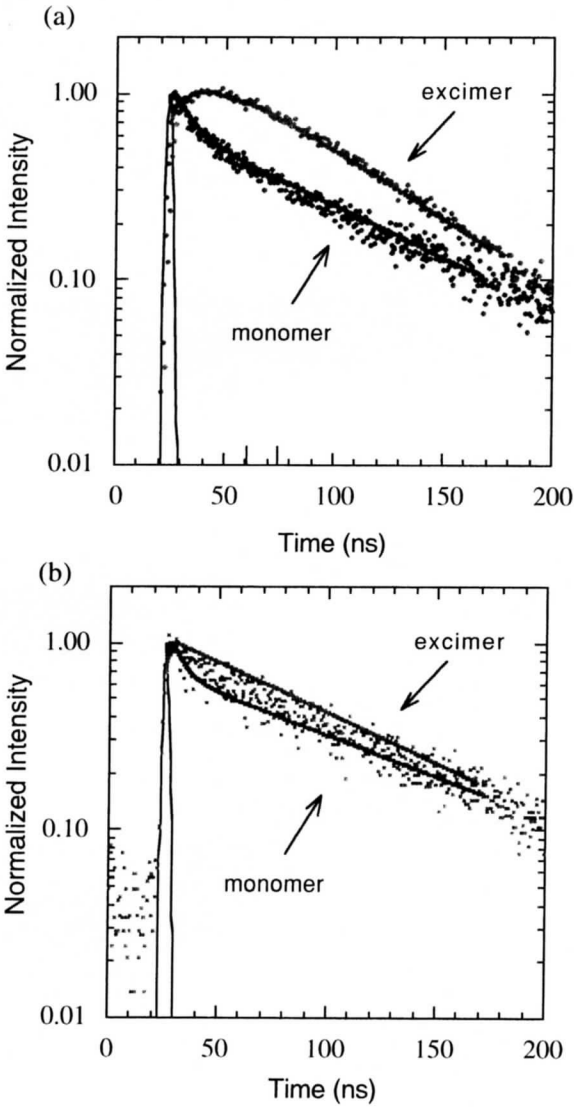


図4 p(DDA/PyMA9)の蛍光減衰曲線
(a)THF 溶液、(b)LB 膜

表 3 p(DDA/PyMA9) の蛍光寿命

		τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	A_1	A_2
solution	monomer	7.8	73.6	0.069	0.079
	excimer	16.2	54.0	-0.142	0.232
LB films	monomer	6.4	101	0.063	0.086
	excimer	84.7		0.124	

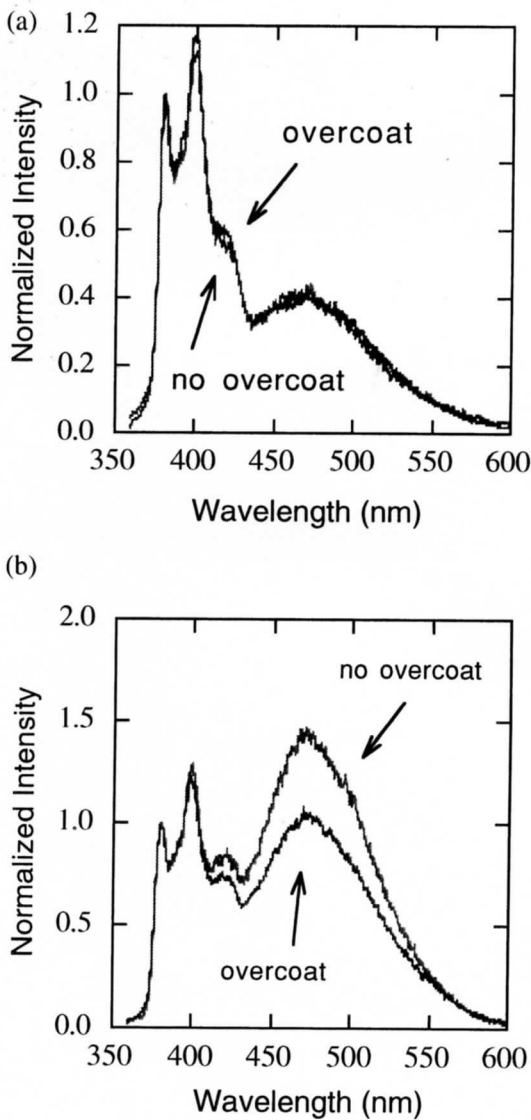


図 5 p(DDA LB 膜の”キャップ”効果
(a)p(DDA/PyMA9)、(b) p(tPA/PyMA10)

んど変化がみられなかったのに対し、p(tPA/PyMA10)ではモノマーに対するエキシマーの発光強度が減少するという“キャップ”効果がみられる。pDDA に覆われることにより、p(tPA/PyMA10) 表面ではピレン環のエキシマー形成が妨げられていることを示唆している。また発光寿命測定から、p(DDA/PyMA9)では安定なエキシマーが形成されていると考えられた。このことは高分子超薄膜界面で側鎖長の違いによって異なる光励起種が形成されていると考えられ、現在この点についてさらに詳しく検討を行っている。

3. 高分子LB膜固液界面でのルテニウム錯体の発光特性

ルテニウム錯体を含む高分子LB膜は、材料という観点から見た場合、有機・無機ハイブリッドマテリアルとしての未開拓な分野にもつながり非常に興味深い。われわれはこれまでに2,2'-bipyridineを配位子としたルテニウム錯体の共重合体を作製し、高分子超薄膜の電気化学的評価、光誘起電子移動などの研究を行ってきた³。最近、スクシンイミド基を有するアクリレートとドデシルアクリルアミドの共重合体(pDDA/SuOA)を用いることにより、立体障害によって高分子LB膜中に導入することが困難であると考えられる嵩高い官能基を導入することが可能になることを見いだした⁴。そこで、図6に示すtris-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)を配位子とするルテニウム錯体(Ru(dpphen)₃²⁺)と、DDAとSuOAを有する共重合体(mol比80:20、以後p(DDA/SuOA20)と略記)からなるポリイオンコンプレックスLB膜を作製することを試みた⁵。

図7に π -A等温線を示す。pH=7、11でのp(DDA/SuOA20)、そしてp(DDA/SuOA20)とRu(dpphen)₃²⁺を95:5(mol比)の割合で混合したポリイオンコンプレックス単分子膜p(DDA/Rudpphen6)(pH=11)を示しており、Ru(dpphen)₃²⁺が導入されることにより、モノ

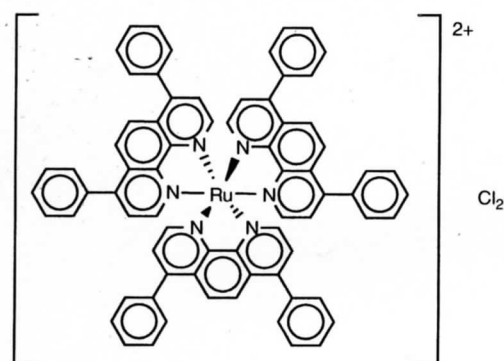
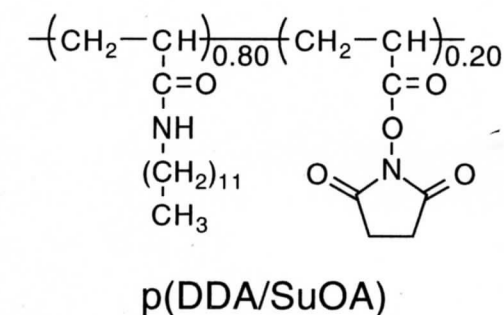


図6 化学構造

マーあたりの分子占有面積が大きくなること
が分かる。嵩高い Ru(dpphen)₃²⁺ が導入されて
も表面圧の鋭い立ち上がりと高い崩壊圧が見
られることから、非常に安定した単分子膜が
水面上で形成されていることが示唆される。
実際、石英基板上に累積比ほぼ1でY型のLB
膜を得ることができた。

ルテニウム錯体は光機能性分子としてよく
用いられているが、最近、ルテニウム錯体を
pH測定用の発光型分子センサーに用いる試み
が報告されている⁶。これはルテニウム錯体の
配位子にピリジン環、フェノールなどのpHに
鋭敏な官能基を結合することにより、pHの変
化をルテニウム錯体の発光挙動の変化として
取り出すというものである。今回の場合、
Ru(dpphen)₃²⁺ が2つのアクリレートイオンと
静電吸着を起こしているとする、95:5で混

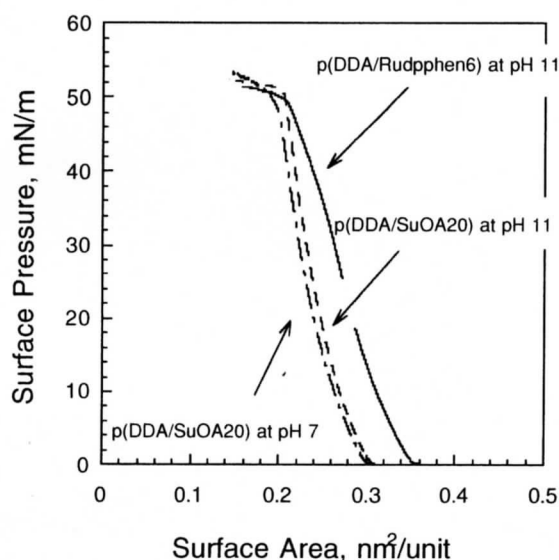


図7 π - A 曲線

合した上記の場合、9mol%のアクリレートイ
オンが余剰イオンとして残っていると考えら
れる。そこで高分子超薄膜面内での
Ru(dpphen)₃²⁺ の変化を発光寿命測定により検
討した。

p(DDA/Rudpphen6) の固液界面でのダイナ
ミックスを調べるために、ここでは光導波路
法を用いた。ARTON (JSR、分子量約13万) の
トルエン溶液を用いて石英基板上に高分子薄
膜を作製し、その上に p(DDA/Rudpphen6) を4

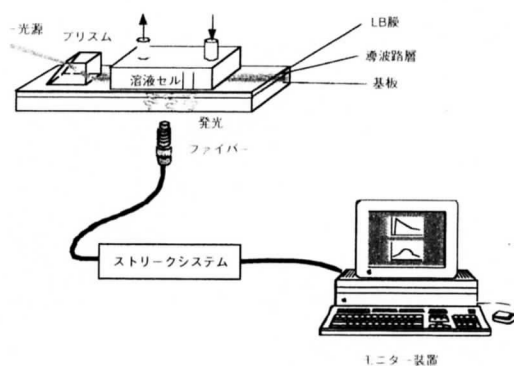


図8 光導波路型測定システム

層累積した。図8に示すような溶液フローセルを光導波路の上に組んだ。これにより種々のpH溶液を連続的にフローすることができる。励起光としてNd:YAGレーザーの第3次高調波355 nmを用いた。発光の検出は石英ファイバーを用いてストリークカメラ(C4334、浜松ホトニクス)に取り込み、コンピューターにて記録した。

図9は610 nmを中心としたRu(dpphen)₃²⁺の発光減衰曲線を表している。Ru(dpphen)₃²⁺の発光減衰曲線は単一指数関数でフィッティングすることができ、この場合、pH=2から11までで約400 nsの発光寿命の変化が見られた。高分子LB膜を組み合わせた光導波路でこのような変化が見られたことから、基礎、応用

両方の面から非常に興味深い知見が得られると期待される。

4. まとめ

ピレン、ルテニウム錯体を含む高分子LB膜界面における光励起種の挙動について、それぞれ、固気界面、固液界面でのふるまいを時間分解測定を中心として述べてきた。解明すべき点はまだまだ多く、光分子センシングなどへの応用を含め、まさに今スタートラインについたという感じがしないでもない。

5. 参考文献

1. T. Miyashita, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 294 (1993).
2. J. Matsui, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *Macromolecules*, **32**, 381 (1999).
3. A. Aoki and T. Miyashita, *Chem. Lett.*, 563 (1996).
4. K. Arisumi, F. Feng, T. Miyashita, and H. Ninomiya, *Langmuir*, **14**, 5555 (1998).
5. T. Miyashita, J. Chen, M. Yuasa, and M. Mitsuishi, *Polym. J.*, in press.
6. J. N. Demas and B. A. DeGraff, *J. Chem. Educ.*, **74**, 737 (1997).

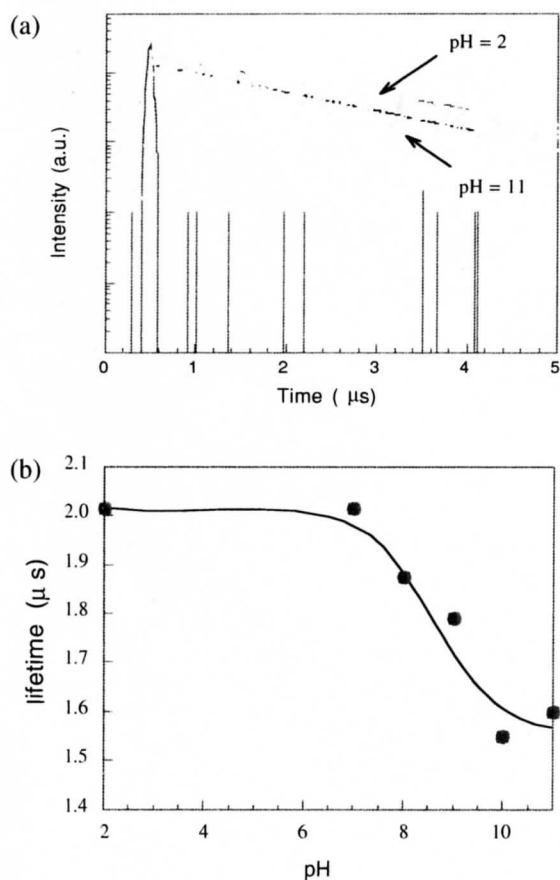


図9 (a) 発光減衰曲線、(b) 発光寿命のpH依存性

参 考 資 料

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。